

2차 전지용 고분자 격리막 및 전해질 복합재료

김 석 · 이재락 · 박수진

1. 서론

전자공학(electronics)의 진보에 따라 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라, DMB(digital multimedia broadcasting) 수신기기와 같은 새로운 AV(audio-video) 기기나 각종 휴대 기기는 전지의 수요량을 비약적으로 증대시키고 함께 용도에 맞게 소형경량, 신뢰성 향상, 장수명 등을 요구가 계속되고 있다. 그 결과로서 1차 전지로는 산화은, 아연전지, 알칼리 망간 전지, 리튬전지가 개발되었고, 그 이후에 2차 전지로는 밀폐형 납전지나 니켈-카드뮴 전지, 새로운 니켈수소 전지, 리튬이온전지가 차례로 등장하여 보급되었다.

한편 전지를 청정에너지(clean energy) 입장에서 보면 2차 전지는 심야의 잉여전력을 저장하고 낮에 방출하여 전력부족을 보충할 수 있는 부하 평준화(load leveling) 정치형 전력저장용 전원 또는 전기자동차의 이동체용 전원으로서, 이와 별도로 연료전지는 발전기능을 가지므로 발전장치로서 주목을 받고 있다.

이와 같이 시대의 요청에 따라 소형과 대형으로 2분화되면서도 휴대·이동체용 전원으로는 에너지 밀도 및 출력 밀도가 큰 더욱 소형 경량의 전지가 요구되고, 전력저장용 전원으로서의 고신뢰성이고 장수명이면서 동시에 설치면적당 전력저장량이 큰 것이 요구되고 있다.

이와 같은 전지개발의 동향 중 1990년대에 들어서 리튬이온전지가 등장함에 따라 지금까지 단순히 전극 사이의 분리막과 같은 존재이었던 격리막과 이와 별도



이재락

1976 서울대학교 화학공학과(학사)
1979 서울대학교 화학공학과(석사)
1985 프랑스 콩베르노공과대학교
(박사)
1985 ~ 한국화학연구원, 화학소재연구부
현재 책임연구원



김 석

1993 연세대학교 화학공학과(학사)
1995 KAIST 화학공학과(석사)
1999 KAIST 화학공학과(박사)
2000 일본 동경공대 응용화학과
(Post-Doc.)
2003 삼성 SDI(주) 중앙연구소
선임연구원
2004 ~ 한국화학연구원, 화학소재연구부
현재 선임연구원



박수진

1986 아주대학교 화학공학과(학사)
1989 프랑스국립과학연구원(CNRS)
(석사)
1992 프랑스국립과학연구원(CNRS)
(박사)
1993 프랑스국립과학연구원(CNRS)
(Post-doc.)
1996 삼성전기(주) 기관연구소
(선임연구원)
1996 ~ 한국화학연구원, 화학소재연구부
현재 책임연구원

Polymeric Separators and Electrolyte Composites for Secondary Batteries

한국화학연구원 화학소재연구부 (Seok Kim, Jae-Rock Lee, and Soo-Jin Park, Advanced Material Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea)
e-mail: psjin@kricr.re.kr

로 고분자 전해질에 대한 기능이나 특성이 전지의 충방전 에너지 변환효율, 사이클 수명, 안전성 등을 좌우하는 중요한 재료의 하나로서 일약 각광을 받게 되었으며 이에 대한 연구 개발 결과가 꾸준히 진행되고 있다.¹⁻¹⁰ 이에 따라 본 고에서는 리튬 이차 전지의 격리막 재료 및 고분자 복합체 전해질 재료에 관하여 개략적으로 논하고자 한다. 보다 구체적인 내용에 관해서는 참고 문헌의 연구 논문을 참조하길 바란다.

2. 고분자 격리막

2.1 격리막의 기능

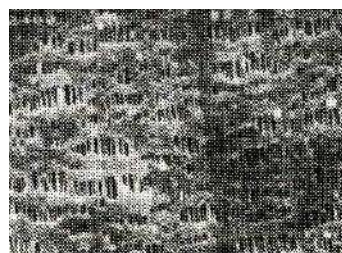
격리막은 양극과 음극의 사이 영역에 위치한 소재로서 그 주된 기능은 상반되는 극성을 갖는 극판끼리의 접촉을 방지하는 점, 전해질을 보존하는 점이다. 양극과 음극 사이의 영역은 내부단락이 되는 직접적 전자전도를 저지하고, 전해액의 유지는 기본적인 전지반응을 위한 이온전도를 촉진한다. 또한 전지계에 있어서는 적당한 전지반응을 유지하기 위해 유효 이온을 통과하지만 유해 이온의 통과를 저지하도록 이온 선택기능도 격리막에 요구된다.

실용화되어 있는 주요 1차 및 2차 전지의 격리막으로서 nylon, polyamide, polypropylene 등의 부직포, poly(vinyl chloride), polyethylene 등의 소결체, polypropylene, polyethylene의 단독 또는 복합체로 구성되는 미세다공막 같이 거시적인 공극 또는 기공을 가지는 다공질 재료가 사용되고 있다. 또한 이차 전지에서는 polyethylene graft 막, 재생 cellulose와 같은 거시적 기공을 갖지 않는 비다공질 재료도 사용되고 있다.

그림 1에 리튬이온전지의 대표적인 격리막인 Setela®와 Celgard®에 대한 표면의 주사현미경 사진과 단면의 투과전자현미경 사진을 보였다. Polyethylene(PE)의 판성결정이 적층된 미세섬유조직이 서로 연결된 망상(network) 구조로 이루어지며 그 공극이 서로 연결되어 원형에 가까운 형상을 한 미세 관통기공을 형성하고 있음을 보여준다. 이 외에 polypropylene(PP)이나 polyethylene 단독 또는 복합체로 이루어지는 격리막도 제조법 차이에 의해 타원형 또는 원형에 가까운 기공구조 차이가 있는 것 모두 소위 분리막의 한외여과로부터 정밀여과에 해당하는 1/100 에서 1/10 μm 크기의 미세기공을 가지고 있다. 이 미세기공 크기에 따라 격리막은 두 극판의 활동질이 어떠한 직접접촉



(a)



(b)

그림 1. 대표적인 격리막인 (a) Setela®과 (b) Celgard®의 SEM 사진.

도 방지할 수 있을 뿐만 아니라 전극에서 나오는 수 μm 에서 수십 μm 크기의 탈락물이 통과하는 것도 방지할 수 있게 된다. 한편, 격리막의 용적 전체의 반 정도에 해당하는 공극이 전해질을 유지함에 따라 이온전도가 확보될 수 있다.

2.2 격리막의 특성

격리막이 다공질 재료로 용질이 공극의 미세기공을 통하여 투과하는 경우 그 유속 U 는 기공직경 d , 공극률 c , 막 두께 L , 곡로율 q 의 함수로서 식 (1)로 표현된다.¹¹ 여기에서 막 내의 기공은 구부러져 있기 때문에 그 실제 길이는 막 두께보다 길며 그 비율을 곡로율 이라 정의한다.

$$U = d^2 \varepsilon L^{-1} q^2 \quad (1)$$

즉, 용질의 유속은 기공직경이 크고 공극률이 크고 막 두께가 얇고 곡로율이 작을수록 커지게 된다. 그러나 기공직경, 공극률, 막 두께, 곡로율이라는 구조인자들과 그 조합으로 나타나는 투과성만으로 전지의 격리막이 선택되는 것은 아니다. 이와 같은 격리막의 기본특성은 리튬계 전지에서 특히 중요시되고 있는 안전성 또는 전지 제조공정에서 문제가 되는 기계적 강도와 같은 특성이 실용화와 복잡하게 얽혀 있어서 용도에 맞게 각각 최적치가 존재하게 된다. 그리고 엄밀하게는 전극과 전해질과의 조합에 의해 각자의 전

표 1. Polyethylene Separator Setela®의 전형적 특성

Property	Test method	Product type	
		E25MM	E30MM
Thickness(μm)	ASTM D2103(JIS K7130)	25	30
Basis weight(g·m ²)	ASTM D3776(JIS P8124)	15	18
Porosity(%)	ASTM D1662, D1505 (JIS P8124, K7112, K7222)	40	40
Air permeability(sec/100 mL)	ASTM D726 (Method A) (JIS P8117)	700	700
Tensile strength MD(kg/cm ²)	ASTM D882	1000	1000
Tensile strength TD(kg/cm ²)	ASTM D882	700	700
Tensile elongation MD(%)	ASTM D882	200	200
Tensile elongation TD(%)	ASTM D882	450	450
Pore size(μm)	TCC method(gas absorption analysis)	0.030	0.035
Puncture resistance(g)	ASTM D3763	440	520
Heat shrinkage MD(%)	ASTM D1204	<10	<10
Heat shrinkage TD(%)	ASTM D1204	<7.5	<7.5
Shut-down temperature(℃)	TCC method	140	140
Melt-down temperature(℃)	TCC method	170	170
Friction coefficient	ASTM D1894	0.2	0.2

지설계에 고유의 선호치가 요구된다. 그러므로 이러한 기본특성, 안전성 및 실용성에 관하여 2차전지의 격리막에 요구되는 사항을 아래에 나타내었다. 그리고 참고로 polyethylene으로 구성되는 리튬이온전지의 대표적인 격리막인 Setela®에 대한 전형적인 특성을 표 1에 나타내었다.

2.2.1 막 두께

전지의 고출력 밀도화를 위해서는 내부저항의 감소가 필요하다. 특히 리튬계 전지에서는 전해액의 전도율이 알칼리 전지나 납전지의 전해액인 KOH나 H₂SO₄ 수용액에 비하여 2-order 가까이 낮기 때문에 반응면적을 크게 함과 동시에 극판간 거리를 줄이는 것이 필요하다.

리튬금속 2차 전지에 관하여 격리막 내 전해질의 영향을 가미한 Mao *et al.*의¹² 방전곡선에 대한 수학적 모델에 의하면 방전용량은 격리막 두께가 두꺼워짐에 따라 감소하는 것으로 보고되고 있다. 즉, 더욱 얇은 격리막을 사용하면 전극의 방전용량이 커진다는 것이 예측되는데 격리막 근방 전극의 전해질 농도는 두꺼운 격리막 보다 얇은 격리막 쪽이 높고 물질이동이 촉진되며 전극 성능도 개선될 수 있음도 보고되고 있다. 한편, 전극으로부터의 탈락물에 대한 물리적 관통을 막기 위한 충분한 두께를 필요로 하므로 리튬이온전지의 격리막으로서 25~34 μm 정도의 막 두께가 일반적으로 채용되고 있다.

2.2.2 공극률

리튬계 전지를 포함하여 충전과 방전을 반복하는 2차 전지에 있어서는 충전, 방전 사이클 수명이 문제가 된다. Thaller의¹³ 보고에서 니켈수소(Ni-MH) 전지에 관한 실용수명을 예측하는 정적 모델에 따르면, 전지설계에 있어서 중요한 점은 충전, 방전 도중에서 전해액의 유지가 계속되는 격리막의 기공분율, 즉 전해질로 채워진 유효 공극율임을 보이고 있다. 또한, 전극팽창, 전극열화 등 격리막의 내에서 전해질을 감소시키는 인자는 전지 내 물질이동 과정에 영향을 주어 중대한 성능저하를 가져온다. 한편, 공극율이 커지면 단위체적당 소재가 점하고 있는 분율이 저하됨에 따라 절대강도가 저하되거나 안전성 문제 때문에 리튬이온전지의 격리막으로서는 50% 가량이 채용되고 있다.

2.2.3 곡로율

Tye에¹⁴ 의하면, 구부러진 미세기공을 통하여 전류가 흐르는 모델로부터 식 (2)와 같이 격리막의 비전도도 K 가 공극률 ε 에 비례하고 곡로율 q 의 2승에 반비례함을 도출하였다.

$$K \propto \varepsilon q^{-2} \quad (2)$$

그리고 곡로율에 오차를 고려하여 고출력이 요구되는 비정상상태에서는 그 분포가 문제가 된다. 그 결과 고출력의 용도에는 곡로율이 낮으면서 오차가 적

은 쪽이 출력특성이 우수함을 시사하고 있다. 그러나 후에 설명할 안전성, 특히 단락시의 정지(shut-down)의 관점에서는 곡로율이 높은 쪽이 유리하다고 한다.

2.2.4 투과성

지금까지 설명한 막 두께, 공극률, 곡로율의 구조적 인자의 조합으로 나타나는 투과성 지표로서 일정 용적의 공기가 일정 압력으로 일정 면적의 격리막을 통과하는 시간(Gurley seconds), 즉 투과도 값이 간편하게 사용되고 있다. 이 투과도 값 t_{Gur} 은 식 (1)의 역수 관계로 식 (3)과 같이 표현될 수 있음이 Callahan et al.에¹⁵ 의해 알려졌다.

$$t_{Gur} \propto d^{-1} \varepsilon^{-1} L q^2 \quad (3)$$

또한 투과도 값은 전해질로 채워진 상태에서 격리막의 실효저항 R 과도 아래 식과 같이 관련지워짐도 알려져 있다.

$$R \propto t_{Gur} d \quad (4)$$

즉, 공극률이 높고 막 두께가 얇고 곡로율이 작을수록 투과도가 낮고 실효저항이 낮아진다. 그러나 실제 리튬이온전지의 격리막의 투과도로서는 이후에 설명하는 안전성과 결부되기 때문에 일반적으로 수백~수천 Gurley seconds/100 cc인 것이 사용되고 있다.

2.2.5 안전성

리튬계 전지에서는 환원력이 가장 강한 원소를 전극에, 리튬염을 용해시킨 유기용제를 전해질로 사용하고 있다. 따라서 외부단락이나 내부단락을 야기하는 원인으로서는 대전류가 흐름에 따라 전지 내부에서 온도가 상승하거나, 오용에 의해 주변온도가 높아질 때 전극과 전해액의 반응 또는 전해액의 분해에 의해 가스나 액체가 분출하거나 발화에 이르게 될 가능성이 있다. 여러가지 안전기구 중 단락에 의한 온도상승 또는 오용에 의한 주변 온도상승에 대한 안전장치로서 격리막에 전지의 안전성 확보의 한 축을 맡게 하고 있는데, 종래의 전지계와 크게 다른 특징이 있다. 즉 전지온도의 이상상승에 대해 격리막이 그 소재 특유의 용융온도에서 녹아 미세기공을 막고 이온전도를 절연시킴에 따라 확실히 방전을 정지(shut-down)시켜 가스나 액체가 분출하거나 발화에 이르는 것을 미연에 방지하도록 하는 것이다(그림 2). 또한, shut-down 온도에서 전지반응이 정지되어도 열확산에 시간을 요하는 전지 내부온도는 잠시동안 상승을 계속하게 되

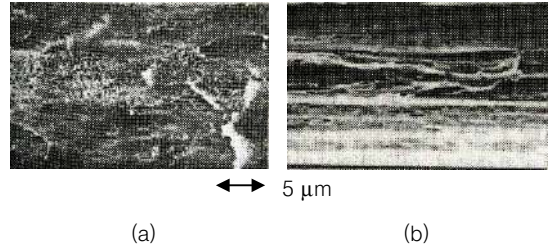


그림 2. 단락 전후의 PP/PE/PP 3중층막의 단면 SEM 사진.

므로 격리막이 유동하여 파괴되거나 절연상태가 유지될 수 없게 되는데, 이러한 melt-down 온도까지 여유가 있을 필요도 있다. 리튬계 전지의 안전성 확보에 있어서 이와 같은 shut-down 온도와 melt-down 온도가 앞에 설명한 공극율이나 투과도의 기본 특성과 함께 가장 중요한 특성으로 되어 있다.

2.2.6 실용성

리튬이온전지의 소전지(unit cell)는 양극 활물질, 음극 활물질을 소정의 금속박에 도포하고 격리막을 그 사이에 놓고 권취하여 소정의 캔에 삽입하고 전해질을 충전하고 밀봉함으로써 완성된다. 이러한 전지 제조과정 중 권취과정에서는 양극과 음극 사이에 격리막을 넣고 권취를 하는데, 활물질의 박리나 격리막의 비틀림이 생기지 않고 동시에 권취물이 고밀도로 충전되도록 견고한 권취를 하는 것이 긴요한 점이다.

이러한 전지 실용화에 있어서, 격리막의 미세구조에 기인하는 기본특성이나 소재에 기인하는 안전성에 첨부하여 격리막 주기능의 하나인 상대극성 극판끼리의 접촉 방지를 위해 기계적 강도와 같은 특성도 요구된다. 구체적으로는 전지 권취과정에서 권취력에 의한 파손이나 신장에 의한 폭 감소(necking)가 일어나지 않게 기계방향으로 충분한 인장 파단강도가 요구된다.¹⁶ 또한, 전극 활물질 중 탈락물에 의한 돌출이나 파손에 충분히 견디는 관통강도가 요구된다. 이러한 특성들은 공극율, 막 두께의 기본특성과도 연관되며 전지제조공정의 지연과도 관련될 수 있다. 이외에도 권취과정 후 권취된 jelly-roll을 발취할 때의 발취성, 전해액을 충전시킬 때 젖음성 및 전해액에 대한 화학적 안정성이 전지설계와 전지제조 공정 고유의 특성으로 요구된다.

2.3 격리막 재료

주요 소형 2차전지의 구성재료를 표 2에 나타내었다. 격리막 재료로서는 필름(반투과성막, 이온교환막)이나 다공체(종이, felt, fabrics, 부직포, 미세다공막), 그리고 여러가지 다공성 시트 재료가 사용되고 있다.

표 2. 소형 2차 전지 구성재료

전지 종류	물질		전해액	격리막	
	양극	음극		재질	요구특성
소형 2차 전지 Ni-Cd Ni-MH Li-ion (액체전해질) Li-ion (폴리머전해질)	NiOOH NiOOH LiCoO ₂ LiCoO ₂	Cd MH 탄소 탄소	KOH KOH 유기전해액 유기전해액	Polyamide 부직포 Polyolefin 부직포 Polypropylene 부직포 Polyolefin 미세다공막 PVDF 다공 시트 외	전해액 보유성 자기방전 방지 내전해액, 전류차단 전해액 보유성
참고 망간 건전지 알카리 건전지 납축전지 리튬 1차전지	MnO ₂ MnO ₂ PbO ₂ MnO ₂ (CF)	Zn Zn Pb Li Li	ZnCl ₂ , NH ₄ Cl KOH (ZnO) H ₂ SO ₄ LiBF ₄ /BL LiClO ₄ /PC	그라프트 부직포(비닐론+필프) PE 부직포, glass mat PP 부직포 PP 미세다공막	전해액 함침성 내알칼리성 내산성 내전해액 단락방지 기능

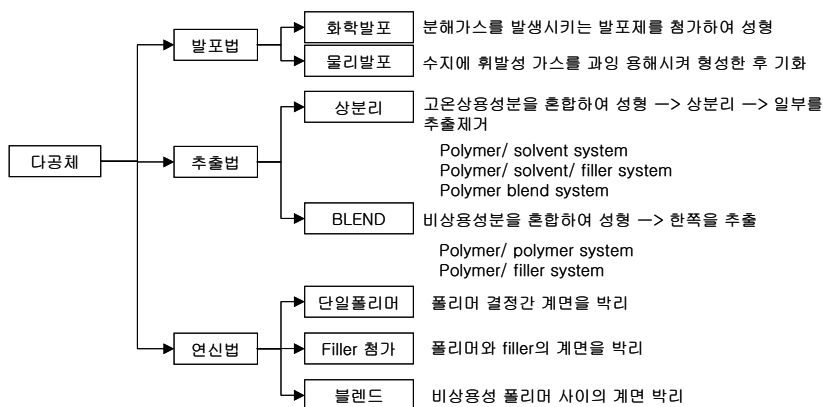


그림 3. 다공성 제조 기술의 분류.

액상계 전해질 리튬이온 2차 전지에서는 요구특성에 대한 적합성 면에서 미세다공 polyolefin 필름이 주류가 되고 있다.

한편, 폴리머 전해질 리튬이온 2차 전지에서는 기계적 특성, 제막성, 전극과의 접착성, 이온전도성의 면에서 poly(vinylidene fluoride) (PVDF), poly(ethylene oxide) (PEO), polyacrylate 계 (PMMA), polyacrylonitrile(PAN) 등의 폴리머 사슬에 직접 전해액을 보유, 유지시킨 겔화 시트를 사용하여 전도성이 대폭 향상되었다. 또한, 고체 또는 반고체 상의 전해질 네트워크 부직포의 고공극을 다공성 시트에 고정시키는 사례도 있다. 이 경우는 전해질의 지지체로서 기능을 발휘하게 된다.

2.4 격리막의 제조공정

2.4.1 액체 전해질계 리튬이온 2차 전지용 격리막의 제조공정

다공성 고분자 sheet의 제조기술로서는 여러가지 방법이 고려될 수 있다. 그 개요를 그림 3에 나타내었다. 이 방법들 중 액체 전해질계 리튬이온 전지용 격리막의 성형가공에는 “상분리법”과¹⁷ “연신가공법”이¹⁸ 실용화되어 있다.

① 상분리법

고분자 용액의 열유도 미세상분리(thermally stimulated microphase separation)를 기본원리로 한다. 고분자와 그 용매의 혼합물을 가열 용융시켜 균일용액을 형성시키고 그것이 냉각 고화되는 과정에서 고분자와 용제의 조합에 따라 열역학적으로 준안정한 2 상용액으로 상분리된 후에 폴리머가 농후한 상(phase)이 결정화되고 다공구조가 생성, 고정되는 계와,¹⁹ 2 상용액 상태를 경유하지 않고 직접 결정화가 일어나 다공구조화되는 계가²⁰ 있다.

공업적으로는 폴리머와 용제를 고온에서 혼합하여

조제된 균일용액을 T-die법으로 필름화시킨 후 용제를 다른 휘발성 용제로 추출제거함에 따라 완전한 다공구조가 된다. 필요에 따라 추출전 또는 후에 1축 또는 2축 연신을 실시한다. 연신의 유무, 방법에 따라 다르지만 일반적으로는 3차원 필름상의 복잡한 형상의 기공이 형성된다.

원료 폴리머로는 주로 고밀도 폴리에틸렌을 사용하여 성능 개량을 위해 필요에 따라, 다른 폴리에틸렌 혹은 폴리오레핀을 배합한다. 통상 sheet 형성 후 연신을 실시하여 박막화나 고강도화 및 다공구조 제어를 행한다. 연신방법으로서는 통상 필름연신과 마찬가지로 roll 연신에 의한 1축 연신, roll 연신과 틀 연신에 의한 축차 2축 연신, 동시 2축 틀에 의한 동시 2축 연신 등 범용 필름 제조에 이용되는 여러가지 연신방법이 응용될 수 있다.

그리고 용제를 함유한 상태에서의 연신과 용제제거 후의 연신이 있는데, 형성되는 기공구조도 다르다. 또한 무기 미세 분말체나 결정핵제(nucleating agent)의 제 3의 성분을 첨가하는 경우도 있는데, 특히 silica와 같은 무기 미세분말체를 혼합하는 방법에서는 기공직경이 크고 공극률이 높은 필름이 얻어진다. 이와 같이 상분리계나 연신법의 선택에 따라 다양한 다공구조 설계가 가능하다는 점은 상분리법의 큰 특징 중 하나이다.

② 연신개공법

연신개공법은 고도로 배향된 적층 라멜라 구조의 폴리머 결정에 연신을 실시함에 따라 결정간의 계면을 박리시켜 다공구조를 형성시키는 것이다. 공업적으로는 용융 폴리머를 압출시켜 높은 속도로 당겨 sheet화 시킨 것에 열처리를 실시함에 따라 규칙성이 높은 결정구조를 형성한 후 저온연신, 또는 고온연신하여 결정 계면을 박리시키면 lamellar 사이의 간극부분이 기공이 된다. 이 방법으로 가능한 다공구조는 폴리머의 결정성과 배향성에 따라 달라지므로 이것을 적당히 제어하는 것이 중요하다.

또한, 연신개공법에 있어서 연신은 원칙적으로 1축 연신인데, 연신방향으로 늘어나는 긴 원 형태의 기공이 형성되고 물성에도 이방성(anisotropy)이 보인다. 연신 자체가 다공 형성을 위한 중요 공정이기 때문에 연신 전의 결정구조와 연신조건이 중요하게 되지만, 얻어지는 다공구조의 범위는 좁은 구경에도 한정된다.

2.4.2. 폴리머 전해질계 리튬이온 2차 전지용 격리막의 제조공정

열가소성 폴리머를 사용하는 경우에는 원칙적으로

액체 전해질계와 동일한 공정이 적용될 수 있다. 예를 들어 미국 Bellcore사(현재 Telcordia로 회사명을 변경함)의 폴리머 겔형 리튬이온 2차 전지에서는 PVDF와 용제(dibutyl phthalate/acetone)와 silica를 혼합 가열하여 용액을 만들고 이것을 캐스팅(casting)하여 sheet화 시킨 것을 건조한 후 diethyl ether로 용제를 추출 제거하여 다공성 sheet를 얻는 방법을 제시하고 있다.

2.5 겔 전해질 격리막

리튬이온전지에서 사용되어 있는 전해액은 고분자, 발연성 실리카(fumed silica)의 첨가, 용해 단량체의 가교 등의 방법에 의해 겔화될 수 있다. 겔화된 전해질은 미세다공막, 직물이나 부직포 또는 관통 구멍을 가진 플라스틱 시트를 지지체로 사용할 수 있다. 그 외 겔상 전해질은 전극을 지지체로 하고 다른 지지체 없이 사용하는 경우도 있다. 겔상 전해질은 현재 사용하고 있는 전해액에 비해 여러 가지 장점이 있다.

겔상 전해질이 사용되는 주된 이유는 전극과의 밀착성을 좋게 하기 위해서이다. 전극과 전해질 사이의 밀착성 향상에 따라 양호한 계면접촉이 이루어지고 이러한 복합체를 금속도금된 플라스틱 pouch로 밀봉할 수 있다. Spiral형 전지의 경우 일반적으로 양호한 계면접촉은 권취압력과 금속캔사이의 밀착(fitting)에 의해 유지된다. 전해액의 겔화에 의한 다른 장점으로는 안전성의 향상(단락과 과충전 방지)과 누액이 없다는 점을 들 수 있다.

지금까지 이러한 겔 전해질과 함께 미세 다공막을 사용하는 연구가 다소 이루어져 있다. Abraham et al.²¹은 미세다공막을 지지체로 사용하고 poly(tetraethylene glycol diacrylate)를 사용하는 겔 전해질을 개발하였는데, 이러한 막의 저항이 매우 높은 것을 알 수 있었다. Morigaki et al.²²은 미세 다공막 내에 acrylate 말단기를 가진 poly(ethylene oxide) (PEO) 단량체를 사용하는 겔을 생성시키기 위하여 자외선 방사를 이용하였다. 이러한 겔은 리튬금속 음극과 함께 사용하는 경우 dendrite 저항의 증대를 억제하는데 유효하였다. Dasgupta와 Jacobs²³은 겔층을 미세다공막과 함께 사용하는 개념의 특허를 얻었다. 여기에서 겔층은 격리막과 전극을 밀착시키는 가교 역할을 한다. 이런 접근법에 의해 겔 전해질의 장점을 유지하면서 종래의 격리막을 사용하는 것이 가능하다.

2.6 격리막의 특성평가

현재 리튬이온전지용 격리막의 가장 일반적인 막 두께는 25 μm 이다. 단층으로 얇은 것은 7 μm 인 것부터

표 3. Celgard® 미세 다공막의 특성

	Celgard® 2400	Celgard® 2300
구조	1층, PP	3층, PP/PE/PP
두께(μm)	25	25
공극율(%)	38	38
통기도(Gurley 값) (sec-in ²)	35	25
관통강도(g)	380	480

두꺼운 것은 40 μm인 것까지 제조할 수 있다. 두께가 두꺼우면 그 만큼 기계적 강도가 증가하고 셀 제조시 격리막이 뚫어질 가능성이 적어진다. 그러나 캔 내에 넣는 활물질 양은 적어진다. 또한 막 두께는 소자를 캔에 밀착시키기 위해 그 균일성이 중요해진다. Celgard®의 기본 특성을 표 3에 나타내었다.

격리막의 기계적 강도는 인장강도와 관통강도에 관해 평가된다. 인장강도 측정(예를 들어 Young's modulus, 파단 연신, 파단력)은 표준 순서로 행할 수 있다. 인장강도는 제조공정에 의존한다. 1축 연신막은 한 방향으로만 높은 강도를 가지는데 반하여 2축 연신막은 기계방향과 횡방향 양쪽으로도 높은 강도를 가진다.

여기에서 일반적으로 2축 연신막이 1축 연신막보다 유망한 감이 있으나 실제로는 2축 연신막이 어떠한 우위성도 가지고 있지 않다. 이는 2축 연신막이 횡방향으로 수축되어 버리는 경향이 있기 때문이다. 이 수축에 의해 온도상승시 전극끼리 접촉할 가능성이 있다. 이에 반하여 1축 연신막에서는 온도상승에 따른 횡방향 수축은 일어나지 않는다.

지금까지 관통강도는 격리막이 전지 제조시에 단락을 일으킬 경향을 나타내는 지표로 이용되었다. 격리막의 관통강도는 리튬금속 전지보다 리튬이온 전지의 경우가 더욱 강하게 요구된다. 이것은 리튬이온 전지의 경우 격리막은 거친 양·음극 표면에 견디지 않으면 안되기 때문이다.

2.7 격리막에 관한 주요 특허분석

US 5,173,235에 의하면, 연신법에 의해 복수의 미세기공을 가지는 폴리올레핀 필름의 제조 방법이 발명되었다.²⁴ 기공의 크기가 균일하고, 기공도가 크며, 격리막 필름과 수직방향인 미세한 통로기공을 갖게 하기 위해서는 특정한 결정화도를 가지는 폴리올레핀을 연신(stretching)하여 제조함으로써 가능하다. 본 발명은 연신하기 전의 폴리올레핀의 결정화도를 50~90%로 규정하고 또한 특별한 연신조건 및 방법에 대해서도 제안하였다. 연신조건은 상온에서 예비 연신 없이 연신하고 연신온도는 melting point보다 낮은 온도에

서 10 %/min의 스트레인 비를 가지고 연신한다(그림 4).

US 5,952,120에 의하면, 그림 5와 같은 리튬전지의 3중층 분리막 제조방법에 관한 것으로 shut-down 특성을 지니고 있음을 발명하였다.²⁵ 3중층의 미세다공성 막을 제조하는 방법은 다음과 같다.

- 1) non-porous PE precursor를 사출하는 단계
- 2) non-porous PP precursor를 사출하는 단계
- 3) non-porous trilayer precursor를 사출하는 단계(trilayer는 가운데에 PE precursor가 그 양쪽에는 PP precursor가 샌드위치 되어 있다.)
- 4) Trilayer precursor를 서로 결합시켜 결합된 전구체를 만드는 단계
- 5) 결합된 전구체를 어닐링하는 단계
- 6) 어닐링되어 있는 전구체를 전지의 격리막으로 제조하는 단계로 구성되어 있다. 어닐링 단계는 각 공

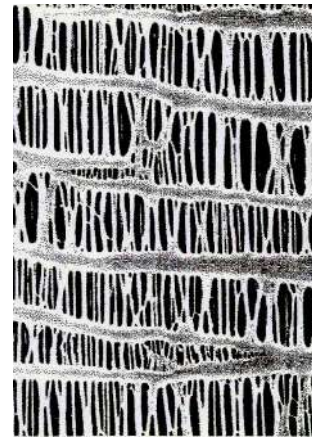


그림 4. 복수의 미세 기공을 가지는 폴리올레핀 격리막 필름의 SEM 사진.

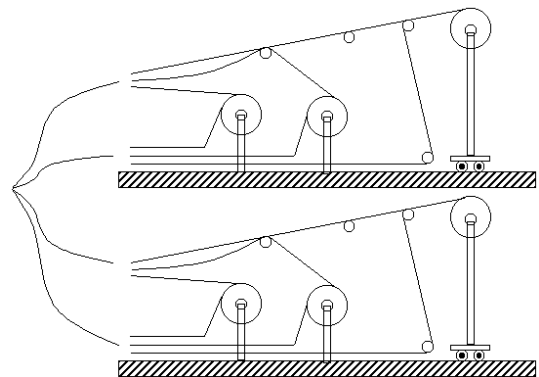


그림 5. 다공성 3중층 격리막을 제조하는 공정도면.

정 위치의 온도를 다르게 설정하여 추가적으로 진행할 수 있다.

보다 발전된 3중층 격리막은 US 6,080,507에 의해서 보고되었다.²⁶ 리튬 이차전지에서 가장 위험한 요소인 열폭주에 의해 폭발에 이르게 되는 상황이다. 따라서, 이를 해결하기 위해서 shut-down 온도를 120 °C 이하로 가능하게 하는 격리막의 개발이 매우 필요하였다. 본 발명은 충분히 박형이고, 기계적 강도가 우수하며, 낮은 shut-down 온도 특성을 가지는 3중층으로 구성된 전지용 격리막에 관한 것이다. 즉, 안쪽에 shut-down 특성을 가지는 미세 다공성 층이 위치하고, 그 외각에 미세 다공성을 가지며 기계적 강도를 보강할 수 있는 두층이 샌드위치 되어 있는 3중층 구조를 가진다. 가장 안쪽에 위치하는 미세다공성은 particle stretch method에 의해 제조되며, shut-down 되는 온도가 바람직하게는 80~120 °C 범위이며, 더욱 바람직하게는 95~115 °C 범위이다.

이러한 3중층 격리막에서 더 나아가 초고분자량을 가지는 격리막이 개발되었다.²⁷ 종래의 격리막은 폴리에틸렌에 유기매체와 미세 분말 실리카의 무기분체를 혼합하여 용융 성형한 후 유기매체와 무기분체를 추출하여 미세다공성막을 제조하였다. 이 방법은 무기물의 추출공정이 필요하고 제조된 막의 투과성은 무기분체의 입경에 크게 의존하며 이를 조절하는 것이 어려웠다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 토넨 케미칼 사에 의해서 초고분자량의 폴리에틸렌 또는 이를 함유하는 조성물로 이루어진 격리막을 개발하였다. 높은 연신도, 높은 공극률, 낮은 수축률을 갖는 전지용 격리막을 사용하는 경우, 전지특성, 전지안전성, 전지생산성을 향상시킨 폴리에틸렌 미세다공성 막을 제공하게 되었다.

이 격리막은 중량 평균분자량 5×10^5 이상의 초고분자량 폴리에틸렌 또는 이러한 폴리에틸렌을 함유한 조성물로 이루어진 폴리에틸렌 미세다공성 막으로서, 45~95%의 공극률, 300% 이상의 인장신도, 980 kPa 이상의 버블 포인트 값, 3% 이하의 열수축률을 가지는 것을 특징으로 한다.

3. 고분자 전해질 복합재료

3.1 복합체 전해질의 필요성

이차전지 중 가장 일반적으로 상업화된 리튬전지의 경우, 리튬이온 원소가 가장 가벼운 금속이며, -3.04

V의 높은 음 전위를 가지고 있는 장점이 있다. 또한, 리튬이온은 작은 크기를 가지고 있어 다양한 전극재료에 흡장(intercalation)될 수 있는 특징을 지닌다. 그러나, 리튬 금속은 높은 반응성을 가지고 있어 전해질의 선택에 제한을 받게 되어 결국 리튬금속 전지의 실용화를 방해하고 있다. 액체 전해질은 심각하게 리튬 금속 전지의 수명과 안전성을 위협하기 때문에 고체 상태의 전해질이 보다 높은 용량의 리튬 전지에 요구되어지고 있다.

고체 전해질 중에서 높은 이온전도도, 계면안정성, 이온 전도특성과 점탄성을 가지며 우수한 기계적 강도를 가질 수 있는 고분자 전해질 복합재료 연구가 활발히 진행되고 있다. 문헌상에서 많이 연구되어진 대부분의 복합체 전해질은 리튬염이 도핑된 고분자량의 PEO에 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 등과 같은 세라믹 필러를 분산시킨 형태로 이루어져 있다. 이러한 세라믹 필러의 도입은 PEO의 높은 결정성을 낮추는 데 작용하여, 이온 전도특성에 유리한 무정형 영역(amorphous phase)의 상대적인 부피 분율을 증가시킬 수 있다. 또한, 리튬전극과 복합체 전해질 사이의 계면이 필러가 없는 순수 전해질과 비교하여 충방전 사이클을 반복한 후에 안정적이고 우수한 효과를 나타낸다.

그러나, 고분자량의 PEO를 기초로 한 복합체 전해질은 상온에서 10^{-7} S/cm 정도의 낮은 이온 전도도를 나타내어 상용화가 어렵다. 최근에는 좀 더 낮은 분자량의 PEO를 기초로 한 PEO에 세라믹 필러를 첨가하는 연구가 있었다. 고 분자량의 PEO 복합체와 달리 PEO 사슬 대신에 발연성 실리카와 같은 필러에 의해 고체 형태 구조를 형성할 수 있다. EO 화학 관능기를 가지는 poly(ethylene glycol) dimethyl ether oligomer (PEG-dm, $M_w=250$)의 경우, 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 높은 이온 전도도와 탄성계수 $G' > 105$ Pa 이상의 우수한 기계적 강도를 나타낸다.^{28,29} 또한, 발연성 실리카를 포함함에 따라 리튬과의 계면 안정성도 향상된 특성을 보인다. 최근에는 유기용매 성분 제어와 상온에서 액체로 존재하는 상온 용융염(room-temperature molten salt)인 이온 액체(Ionic Liquid)를 액체 혹은 고분자 전해질에 첨가하여 리튬과의 계면안정성 향상과 전지특성이 향상된다는 보고도 있다.³⁰⁻³²

3.2 필러가 복합체 전해질의 리튬 이온 전달에 미치는 영향

3.2.1 루이스(Lewis) 산-염기 상호 작용 메커니즘

루이스 산-염기 표면 상호 작용은 Wieczorek *et al.*

과³³ Marcinek *et al.*³⁴ 의해 처음 제시되었다. Mo-nomethyl capped poly(ethylene glycol) (PEGM, $M_w=350$) + LiClO₄ (10^{-6} to 5 mol/kg)의 고분자 전해질의 전도도에 α -Al₂O₃가 미치는 효과를 조사하였다. α -Al₂O₃의 루이스 산 그룹(-OH)이 리튬 이온과 루이스 염기인 polyether나 ClO₄⁻와 상호작용을 경쟁하게 된다. 따라서, 0.5 mol/Kg 이상의 LiClO₄ 고농도인 경우, 필러 표면 그룹은 주로 우선적으로 ClO₄⁻와 상호 작용을 일으켜 neutral ion-pair의 함량 분율을 감소시켜 전도도의 상승을 가져온다. 또한 이 경우 필러가 없는 전해질에 비교해서 낮은 점도와 높은 고분자 사슬 유연성을 가진다. 한편, 0.5 mol/Kg 이하의 LiClO₄ 농도에서는 α -Al₂O₃의 루이스 산 표면 그룹이 주로 polyether의 산소 원자와 상호 작용하여 점도를 상승시키고, 고분자 사슬 유연성이 감소하여 전도도가 감소한다.

3.2.2 Solid plasticizer 메커니즘

세라믹 필러 첨가에 의해 고분자량의 PEO 복합체 전해질은 용융점(melting point) 이하에서 결정화도 감소에 의해 전도도 상승을 가져온다는 사실은 잘 알려져 있다. Scrosati *et al.*^{35,36} 필러의 plasticizer 효과를 검증하기 위해 열처리된 복합체 전해질을 연구하였다. 연구된 복합체 전해질은 P(EO)₈LiClO₄ + 10 wt% Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 등이다. 필러가 포함된 복합체 전해질은 필러가 없는 전해질 보다 항상 높은 전도도를 가진다. 또한, 필러 포함 복합체 전해질의 상온 이온 전도도는 PEO의 결정화도 온도 60 °C 이상에서 어닐링 후에 크게 증가하는 현상이 보였다. 이 전도도는 20~60일 동안 유지되는 특성이 있었다. 그러나 필러가 없는 전해질의 경우 이러한 현상은 일어나지 않았다. 어닐링 후에 필러가 포함된 전해질의 전도도 증가는 PEO 사슬의 재 배열하는 것을 막아 무질서도를 잘 유지하기 때문이라 생각되어 진다.

3.3 리튬 이온전달 계수가 향상된 단이온 전도체 연구

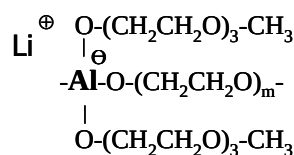
고분자 전해질에 의해 향상된 안전성을 지니지만, 아직 낮은 이온 전도도와 기계적 강도에서 문제점이 제기되고 있다. 또한, 이온 전달특성에 있어서, 양이온 전달계수가 낮은 편인데, 이것은 특히, 염의 농도가 고농도일 때, 음이온 전달이 상당히 이루어지고 있음을 예시한다. 즉, 양이온과 음이온이 동시에 이동하여 생기는 농도 구배에 의해 충·방전 거동이 많은 제약을 받게 된다. 따라서, 다양한 방법으로 고분자 복합체 전해질을 통해서 단이온 전도체를 제조하는 연구가 시도되었다.

구체적으로 살펴보면, K. Ohishi *et al.*³⁷ 의해서 **Scheme 1**과 같이 orthoaluminate기를 고분자 고체 전해질에 도입함으로써 음이온의 이동을 억제하고 리튬 이온의 전달을 향상시킬 수 있는 단이온 전도체를 합성하였다.

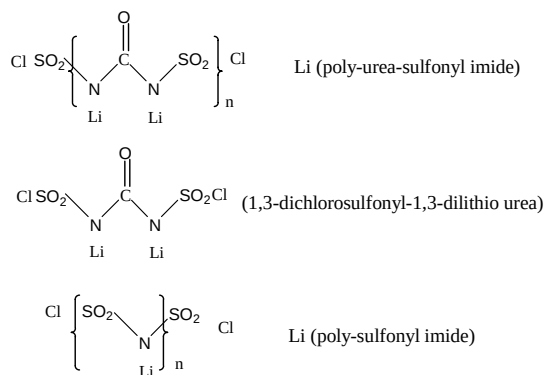
C. A. Angell *et al.*³⁸ 의하면 보다 높은 이온 전도도를 얻기 위해서 **Scheme 2**와 같이 음이온성(anionic) 고분자나 올리고머 형태의 리튬염을 사용하여 고분자 전해질에서 이온의 decoupling 능력을 향상시켜 단이온 전도 특성을 나타내었다.

이와 유사하게 W. Xu *et al.*³⁹ 단이온 전도 특성과 함께 높은 전도도를 나타내기 위해 음이온의 decoupling 분리를 위해 **Scheme 3**과 같이 orthoborate polymer를 합성하였다.

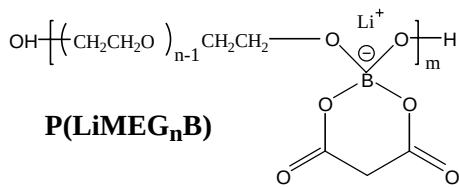
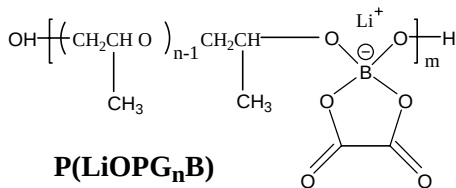
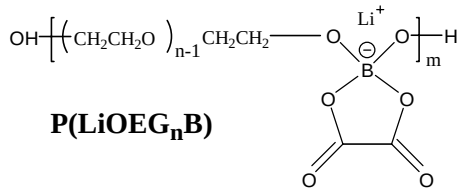
최근에는 고분자 전해질과 충상 구조를 지니는 클레이를 나노복합재료(nanocomposites)를 제조하여 단이온 전도특성을 나타내는 연구가 있었다. 이 고분자 복합체 전해질은 제조 공정이 간단하고, 필름형태로 제조가 용이하며, 우수한 기계적 특성을 가지고 있고, 자기유지(self-supporting) 가능한 특성을 가지고 있어 전해질을 제조공정에서 핸들링이 우수한 특성을 가진다. 이러한 고분자 복합체 전해질에서는 주로 음이온 보다 리튬 이온의 이동이 현저하여 양이온 전달 계수가 상당히 높은 편이다.



Scheme 1. Orthoaluminate기를 포함하는 고분자 전해질의 구조.



Scheme 2. 음이온성 고분자 혹은 단분자 염의 구조.



Scheme 3. 음이온성 작용기를 지니는 고분자 전해질 구조.

이러한 유망한 특성에도 불구하고, 실용화를 위해서는 극복해야 할 문제점이 있다. 즉, 필름내에서 클레이 필러가 일정 방향으로 배열하여 클레이의 층상과 수직인 방향으로서는 이온 전도 특성이 저하되는 단점이 있다. 또한, 천연 클레이의 경우 불순물이 다소 존재하여 정화시키는 공정이 어려운 단점도 있다.

따라서, 불순물이 적고 입체 규칙성이 뛰어나고, synthetic hectorite clay 종류인 Laponite가 사용된 연구 발표가 있었다.⁴⁰ 이것은 층상구조를 가지는 hydrous magnesium silicate인데, 음이온으로 전하되어 있고, 이온 교환 능력(exchange capacity=0.8 meq/g)이 매우 높다. 또한, 370 m²/g 정도의 높은 비표면적이 가지고, 작은 입자 크기를 보인다.

따라서, 고분자와 함께 배열성이 우수한 나노복합체를 잘 형성하는 결과를 보였다. 고분자의 삽입에 따라서 층상 간격이 10 Å에서 24 Å 정도로 증가하였다. 아직도 상용화를 위해서는 상온에서의 이온 전도도가 낮지만, 양이온 전달 특성이 고분자 복합체 전해질의 형성에 의해 향상됨을 보여 주었다. 즉, 층상간격의 증가와 올리고머나 용매 분자의 클레이로의 삽입에 의해 양이온 전달 특성이 향상되어 이온 전도도를 증가시킨다. 또한, 복합체 형성으로 취성(brittleness)이 감소하여 구조적인 기계적 특성이 향상될 수 있었다(그림 6).

구체적으로 Li-hectorite를 포함하는 겔-형태의

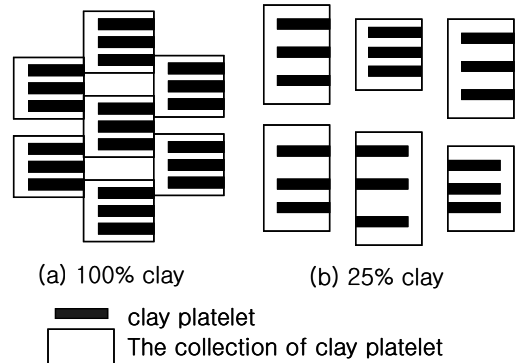


그림 6. 클레이가 포함된 PEG-dm 복합체 전해질에서 클레이 층상구조 개념도.

PEO계 고분자 전해질에서 클레이 함량에 따라서, 이온 전도도와 유변학적인 특성이 상관관계가 있음을 밝혀졌다.⁴¹ 상온에서 고분자 복합체 전해질이 겔 형태를 지니며, 10⁻⁴ S/cm의 이온 전도도를 나타내었다. 클레이 함량이 25%일때, 클레이의 층상간격이 최대이며, 이 함량에서 이온 전도도도 최대값을 나타냈다. 즉, 클레이의 층상간격이 이온 전도도에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 클레이 함량 5~15 wt%일때, 탄성계수와 응력이 두개의 order가 증가하는 현상도 관찰되었다.

최근에는 리튬 이온전달 통로 확보를 위해 중형 기공성을 가지는 필러를 포함하는 고분자 나노복합체 전해질이 연구되고 있다. 이 경우에는 필러의 도입에 따라, 특정 함량에서 PEO계 고분자의 결정화도가 감소하고, 이온 전도도가 증가하는 결과가 보고되었다.⁴²

4. 결론

리튬이온 2차전지 중에서 액체 전해질계와 겔-폴리머 전해질계에서 격리막이 전지성능에 대해 매우 중요한 역할을 맡고 있다고 할 수 있다. 그러나, 전지성능이 구성재료의 조합, 전지 구조설계의 영향에 의해 크게 좌우되는 기술이라는 점 때문에 전지기술의 발전과 함께 다양화되는 성능요구에 대하여 유연성 있게 다양한 막 설계를 가능하게 하는 기반기술이 매우 중요하게 된다. 또한, 격리막이나 그 외의 전지재료에 부과되는 기능과 역할을 명확히 하여야 하는 점, 특히 전지성능과 관련성에 이어서 전지내부의 모든 현상이나 그 지배원리를 해명하고, 격리막의 역할을 그 구조와 특성을 관련 짓는 연구가 필요하다. 더 나아가서 격리막의

역할과 이온전도체의 역할을 동시에 구현할 수 있는 고체 고분자 복합체 전해질의 개발에 대한 연구가 진행되리라 예상된다.

앞으로 전기자동차용이나 야간전력 저장용의 새로운 대형전지 용도의 개발이나 소형전지의 양적 확대를 목적으로 격리막 및 고분자 전해질 재료의 신뢰성 향상과 저 비용 생산기술, 공정혁신이 중요한 과제가 될 것이다.

참고문헌

1. M. B. Armand, in *Polymer Electrolyte Reviews*, J. R. McCallum, and C. A. Vincent, Editors, Elsevier, London, Vol. 1, p. 1, 1987.
2. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**, 456 (1998).
3. S. S. Zhang, M. H. Ervin, K. Xu, and T. R. Jow, *Electrochim. Acta*, **49**, 3339 (2004).
4. D. W. Kim, K. A. Noh, H. S. Min, D. W. Kang, and Y. K. Sun, *Electrochem. Solid State Lett.*, **5**, A63 (2002).
5. K. K. Patel, J. M. Paulsen, and J. Desilvestro, *J. Power sources*, **122**, 144 (2003).
6. D. W. Ihm, J. G. Noh, and J. Y. Kim, *J. Power sources*, **109**, 388 (2002).
7. K. M. Kim, K. S. Ryu, S. G. Kang, S. H. Chang, and I. J. Chung, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 866 (2001).
8. Y. M. Lee, J. W. Kim, N. S. Choi, J. A. Lee, W. H. Seol, and J. K. Park, *J. Power sources*, **139**, 235 (2005).
9. J. M. Ko, B. G. Min, D. W. Kim, K. S. Ryu, K. M. Kim, Y. G. Lee, and S. H. Chang, *Electrochim. Acta*, **50**, 367 (2004).
10. Y. Kang, W. Lee, D. H. Suh, and C. Lee, *J. Power sources*, **119-121**, 448 (2003).
11. 中垣正幸, “膜物理學”, 喜多見書房, p.74, 1987.
12. Z. Mao and R. E. White, *J. Power sources*, **43**, 181 (1993).
13. L. H. Thaller, *AD Report*, 30, 1996.
14. F. L. Tye, *J. Power Sources*, **9**, 89 (1983).
15. R. Callahan, *10th Intern. Seminar on Primary & Secondary Battery Tech. & Appl.* (1993).
16. R. M. Spotnitz, 化學工業, **48**, 47 (1997).
17. 土井良直, 金子茂雄, 花村武夫, 藤井收, 吉武克射, 平田 彦, 田邊齊弘, 特公昭 58-19689(旭化成) (1983).
18. 特公昭 46-40119(Hoechst-Celanese) (1971).
19. D. R. Loyd, S. S. Kim, and K. E. Kinzer, *J. Memb. Sci.*, **64**, 1 (1991).
20. D. R. Loyd, K. E. Kinzer, and H. S. Tseng, *J. Memb. Sci.*, **52**, 239 (1990).
21. K. M. Abraham, M. Alamgir, and D. K. Hoffman, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 683 (1995).
22. K. Morigaki, N. Kabuto, and K. Haraguchi, European Pat. Appl., 94307362.7 (1994).
23. S. Dasgupta, J. K. Jacobs, US Patent, 5,437,692 (1995).
24. E. Kamei, H. Ashitaka, and T. Takahasi, US Patent, 5,173,235 (1992).
25. W. C. Yu and S. E. Hux, US Patent, 5,952,120 (1999).
26. T. H. Yu, US Patent, 6,080,507 (2000).
27. K. Takita, H. Funaoka, N. Kaimai, S. Kobayashi, and K. Kono, Korea Patent, 2001-42783 (2001).
28. H. J. Walls, J. Zhou, J. A. Yarian, P. S. Fedkiw, S. A. Khan, M. K. Stowe, and G. L. Baker, *J. Power Sources*, **89**, 156 (2000).
29. S. R. Ragharan, M. W. Riley, P. S. Fedkiw, and S. A. Khan, *Chem. Mater.*, **10**, 244 (1998).
30. S. Kim, Y. Jung, and S. J. Park, *J. Power Sources*, in press.
31. J. H. Shin, W. A. Henderson, and S. Passerini, *Electrochem. Commun.*, **5**, 1016 (2003).
32. S. Kim, Y. Jung, and H. S. Lim, *Electrochim. Acta*, **50**, 828 (2004).
33. W. Wieczorek, P. Lipka, G. Zukowska, and H. Wycislik, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6968 (1998).
34. M. Marcinek, A. Bac, P. Lipka, A. Zalewska, G. Zukowska, R. Borkowska, and W. Wieczorek, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11088 (2000).
35. B. Scrosati, F. Croce, and L. Persi, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1718 (2000).
36. S. H. Chung, Y. Wang, L. Persi, F. Croce, S. G. Greenbaum, B. Scrosati, and E. Plichta, *J. Power Sources*, **97-98**, 644 (2001).
37. K. Onishi, M. Matsumoto, and K. Shigehara, *J. Power Sources*, **92**, 120 (2001).
38. S. Zhang, Z. Chang, K. Xu, and C. A. Angell, *Electrochim. Acta*, **45**, 1229 (2000).
39. W. Xu, M. D. Williams, and C. A. Angell, *Chem. Mater.*, **14**, 401 (2002).
40. H. J. Walls, M. W. Riley, P. S. Fedkiw, R. J. Spontak, G. L. Baker, and S. A. Khan, *Electrochim. Acta*, **48**, 2071 (2003).
41. R. G. Singhal, M. D. Capracotta, J. D. Martin, S. A. Khan, and P. S. Fedkiw, *J. Power Sources*, **128**, 247 (2004).
42. S. Kim, J. Y. Kang, S. G. Lee, J. R. Lee, and S. J. Park, *Polymer (Korea)*, **29**, 403 (2005).